

AB
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Docket #4685
Inv.: Shinsuke Fujiwara
etal.

(11)Publication number : 05-075217

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

H01L 33/00

(21)Application number : 04-032253

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.02.1992

(72)Inventor : OKUYAMA HIROYUKI
AKIMOTO KATSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 03 27484

Priority date : 21.02.1991

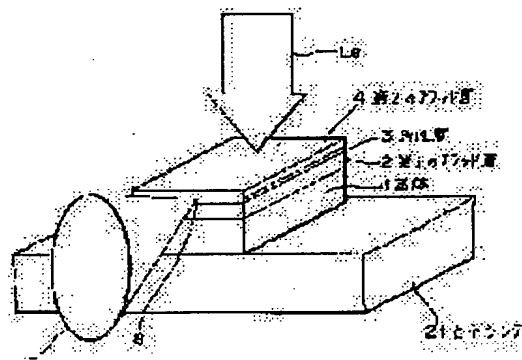
Priority country : JP

(54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To get a double heterojunction type semiconductor light emitting element of short wavelength light emission, wherein a base substance such as GaAs, etc., is used, by constituting first and second clad layers out of ZnMgSSe compound semiconductors.

CONSTITUTION: First clad layer 2, an active layer 3, and a second clad layer 4 are continuously grown epitaxially by an MBE method on a substrate 1 consisting of GaAs, ZnSe, or GaP single crystal substrate. The first and second clad layers 2 and 4 consist of ZnMgSSe compound semiconductors, and are turned into n-type by the doping with Cl, Ga, or the like, or turned into p-type by the doping with N, O, or the like. And the light emitting end face 8 is made of cleavage face. This way, the clad layers 2 and 4 are constituted, so a semiconductor laser of short wavelength light emission, which is excellent in property such as that the emission efficiency is high, etc., and is capable of stable operation and further continuous operation and operation at room temperature, too, can be gotten at low cost.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

USPS EXPRESS MAIL
EV 415 086 349 US
APRIL 20 2004

[Patent number]	3398966
[Date of registration]	21.02.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2002-13037
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	11.07.2002
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 5 - 7 5 2 1 7

(43)公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 3 月 2 6 日

(51)Int.Cl.⁵

H01S 3/18

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9170-4M

D 8934-4M

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平 4 - 3 2 2 5 3

(22)出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 2 月 1 9 日

(31)優先権主張番号 特願平 3 - 2 7 4 8 4

(32)優先日 平 3 (1 9 9 1) 2 月 2 1 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 0 0 0 0 0 2 1 8 5

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

(72)発明者 奥山 - 浩之

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソ

ニー株式会社内

(72)発明者 秋本 克洋

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソ

ニー株式会社内

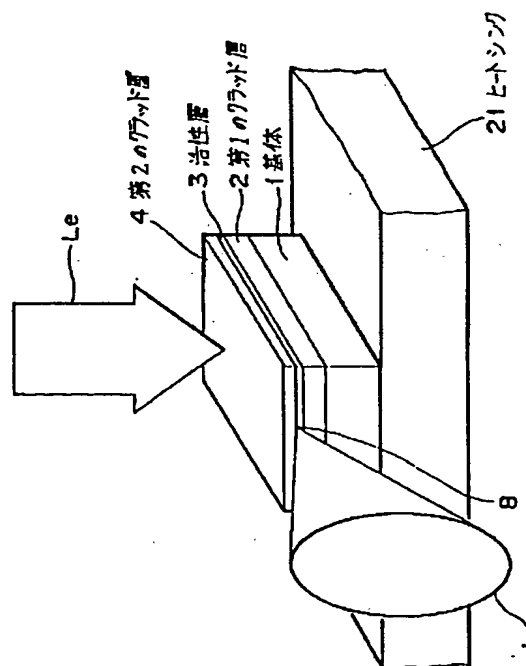
(74)代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54)【発明の名称】 半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 基体上に I I - V I 族化合物半導体による短波長半導体発光素子を構成する。

【構成】 基体 1 上に、ZnMgSSe系のクラッド層 2 及び 4 によって挟み込まれたダブルヘテロ接合型の I I - V I 族化合物半導体発光素子を構成する。



本発明の半導体発光素子の一例の斜視図

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に、

少なくとも第1導電型の第1のクラッド層と、活性層と、第2導電型の第2のクラッド層とがエピタキシャル成長されて成り、

上記第1及び第2のクラッド層が、 ZnMgSSe 系、または ZnMgSe 系、或いは ZnMgS 系化合物半導体より成ることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体発光素子において、

基体が GaAs または ZnSe より成り、

第1及び第2のクラッド層が $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ (x, y は原子比)の組成を有し、 x 及び y が、 $0.3 \leq x < 1.0$

$0 \leq y \leq 1$

に選定されたことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項3】 請求項1に記載の半導体発光素子において、

基体が GaP より成り、

第1及び第2のクラッド層が、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ (x, y は原子比)の組成を有し、 x 及び y が、 $0.5 \leq x < 1.0$

$0.4 \leq y \leq 1.0$

に選定されたことを特徴とする半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体発光素子、特に II-VI 族化合物半導体による短波長発光、例えば青色ないしは紫外線発光をなす半導体発光素子、例えば半導体レーザに係わる。

【0002】

【従来の技術】例えば光ディスク、光磁気ディスクに対する記録再生の高密度、高解像化の要求から、青色ないしは紫外線の短波長半導体レーザの要求が高まっている。

【0003】青色ないしは紫外線発光の半導体レーザを構成するには、直接遷移型のバンドギャップ E_g が大きい材料が要求される。特にダブルヘテロ接合型半導体レーザにおいては、クラッド層として、活性層より更にバンドギャップの高いものが要求される。

【0004】一方、半導体レーザ等の半導体発光素子において、その各半導体層をエピタキシャル成長させる基体、いわゆるサブストレイトは、一般の各種化合物半導体素子で広く用いられていて、結晶性にすぐれ生産性にすぐれ、入手が容易で廉価な GaAs 、或いは GaP による単結晶基体が用いられていることが望ましい。

【0005】また、従来、 II-VI 族化合物半導体は、光デバイス材料として特に IIb-VI 族、またこれらの混晶が、直接遷移型のバンド構造であることから有望視されている。

【0006】一方、間接遷移型であるが、蛍光体とし

て、バンドギャップ E_g が大きい材料の IIa-VI 族化合物が注目されている。

【0007】しかしながら、この IIa-VI 族は、空气中で加水分解するなど不安定な化合物で基本的な物性についても未だ不明である。

【0008】そこで、 IIb-VI 族化合物によって光学デバイスを構成することが有利と考えられる。ところが、この IIb-VI 族において、活性層及びクラッド層として互いにバンドギャップの異なる材料を選定することは、これら IIb-VI 族間での混晶を用いても困難である。

【0009】即ち、図7に各材料の格子定数 a -バンドギャップ E_g の関係を示すように、 IIb-VI 族の混晶は、いわゆるボウイング・パラメータ (bowing parameter) が大きくなって、相互に格子整合をとりつつ大きなバンドギャップ差を有する材料の組合せが困難となる。

【0010】現在、青色領域の発光で提案されているものとして、活性層に ZnSe を用い、クラッド層に ZnSSe と ZnSe の超格子を用いるもの、活性層に ZnCdS を用い、クラッド層に ZnSSe を用いるものがあるが、これらはいずれも活性層とクラッド層のバンドギャップ差が 100meV 以下であって、クラッド層としての機能、即ち、光及びキャリアの閉じ込めを行う上で問題がある。

【0011】また、特開平1-16998号には、青色半導体レーザとして、 GaAs 基板に、 $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ を活性層とするクラッド層材料に $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ を用いることの構成が開示され、また特開昭63-233576号においても、 pn 接合型発光素子の開示があるが、実験的には、 GaAs 、 GaP に格子整合する $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Te}$ は存在していない。

【0012】上述した諸事情からバンドギャップ $E_g \geq 2.7\text{eV}$ の、ダブルヘテロ構造の半導体レーザは実用化されるに到って居らず、まして、 GaAs 、 ZnSe 、 GaP 等を基体とする室温で連続発振をする半導体レーザは得られていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、特に GaAs 、または ZnSe 、或いは GaP 等の化合物半導体基体を用いた、しかも発光効率などの特性にすぐれた短波長発光のダブルヘテロ接合型半導体発光素子を構成することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明においては、 GaAs 、 ZnSe 、 GaP 等の化合物半導体基体に格子整合し、かつその発光が青色より短い短波長発光を行う、即ちそのバンドギャップ E_g が 2.7eV 以上の例えば ZnSSe 、 ZnCdS 、 ZnSe による活性層に対し、その光及びキャリアの閉じ込め機能を充分発揮でき

る程度に高いバンドギャップ差を得ることのできるバンドギャップ E_g を有するものとしてIIa-VI族と、IIb-VI族の混晶の Zn, Mg, S, Se を見出すに至り、これによって、ダブルヘテロ接合型(以下DH型という)の短波長半導体レーザ、発光ダイオード等の半導体発光素子を構成するものである。

【0015】本発明は、図1にその一例の略線の断面図を示すように、基体1上に少なくとも第1導電型の第1のクラッド層2と、活性層3と、第2導電型の第2のクラッド層3とを積層するようにエピタキシャル成長した

ダブルヘテロ接合型半導体発光素子を構成する。

【0016】そして、本発明においては、その第1及び第2のクラッド層2及び3を、 $ZnMgSSe$ 系、または $ZnMgS$ 、或いは $ZnMgSe$ 系化合物半導体によって構成する。

【0017】また、基体1は、化合物半導体基体の $GaAs$ もしくはこれに格子定数が近似する $ZnSe$ 、或いは GaP によって構成する。

【0018】そして、基体1を、 $GaAs$ または $ZnSe$ のときは、第1及び第2のクラッド層は、具体的には

Zn, Mg, S, Se 、(x, y は原子比)の組成を有し、その x, y を、

$0.3 \leq x < 1.0$

$0 \leq y \leq 1$

とする。

【0019】また基体1を GaP とするときは、第1及び第2のクラッド層は、具体的には、 Zn, Mg, S, Se 、(x, y 原子比)の組成を有し、その x, y を、

$0.5 \leq x < 1.0$

$0.4 \leq y \leq 1.0$

とする。

【0020】ここで本発明においては、いずれの場合も x 値は1未満としてIIa族の Mg を含むIIa-VIと、IIb-VIとの混晶とすることに特徴を有し、このため Mg は、実際上 1×10^{19} (原子/ cm^3)以上とすれば良いものである。

【0021】

【作用】上述したように、本発明では、クラッド層2及び4として、IIb-VI族とIIa-VI族の混晶による $ZnMgSSe$ を用いるものであるが、この Mg は、 Zn や Cd などより原子番号が小さいにも関わらず、共有結合半径が大きいという特徴をもつため、これを含む $ZnMgSSe$ は、 $GaAs$ 、 $ZnSe$ 、 GaP に格子整合しバンドギャップ E_g の大なる材料となり得る。

【0022】 Zn, Mg, S, Se における x 及び y を変化させた各材料のフォトルミネッセンス(PL)のスペクトルのバンド端発光ピークを測定するとそのピークは Mg の組成を増すことによって高エネルギー

側にシフトする。

【0023】しかしながら、 Mg の組成が大となると共に表面のモフォロジーが悪化する。ところが、これを考慮しても GaP や、これに比し格子定数の大きい $GaAs$ 、 $ZnSe$ 基体についても Zn, Mg, S, Se において上述した各 x 及び y 値の特定によってこれらと格子整合する格子定数を示し、かつバンドギャップを4eV程度にまで上げることができた。

【0024】また、上述の組成範囲に基く $ZnMgSSe$ において、室温で3~4ヶ月間放置しても加水分解反応は起らず安定な材料であることの確認もなされた。

【0025】上述の構成によるDH型半導体発光素子によれば、活性層のバンドギャップ E_g が、2.7eV以上であっても、これより少なくとも100meVは超える充分高いバンドギャップ E_g を有し、 $GaAs$ 、 $ZnSe$ や GaP の基体上に良好に格子整合させる組成のクラッド層2及び4を形成できるので、結晶性にすぐれ、しかも、クラッド層の機能を確実にに行わしめることができる、即ち、発光効率が高く、しきい値電流が低い短波長発光半導体レーザ或いは発光ダイオードを構成できる。

【0026】

【実施例】図1に示すように、 $GaAs$ 、または $ZnSe$ 、或いは GaP の単結晶基板より成る基体1上に、必要に応じて、図示しないがバッファ層をエピタキシャル成長し、その上にp型またはn型の第1のクラッド層2と、充分不純物濃度の低いp型、n型或いは真性i型の活性層3と、n型またはp型の第2のクラッド層4とをMBE法(分子線エビタキシー法)、MOCVD法(化学的気相成長法)等によって連続エビタキシーする。

【0027】図2に示す例では、電流注入型の半導体レーザを構成した場合で、この場合第2のクラッド層4上に必要に応じてこれと同導電型のキャップ層(図示せず)が連続エビタキシーされてこれの上、或いは第2のクラッド層4上に直接的に窒化シリコン層等の絶縁層5が形成され、これに穿設したストライプ状の窓5Wを通じて一方の電極6が第2のクラッド層4或いはこれの上のキャップ層にオーミックに被着される。

【0028】そして他方の電極7は、基体1の裏面側にオーミックに被着されるか、この裏面とオーミックに接合するヒートシンク等をもって兼ねる。

【0029】図1及び図2において第1及び第2のクラッド層2及び4は、 $ZnMgSSe$ 系化合物半導体より成り、 Cl, Ga 等のドーパによってn型とされ、 N, O 等のドーパによってp型とされる。

【0030】そして、その光出射端面8は、壁開面によって形成し得る。

【0031】図3は、 Zn, Mg, S, Se における組成比 x, y を変化させた各材料の、それぞれによるフォトルミネッセンス(PL)のスペクトラムのバンド

10

20

30

40

50

端発光から得たバンドギャップ E_g (eV) と、X線回折の (400) ピークにより得た格子定数 a (Å) とを、各材料の組成を示すプロット点に $[E_g, a]$ の値を添書したもので、図3中直線AでGaAsと格子整合した。

【0032】この直線Aは、下記(数1)で与えられ *

$$-1.158x + 1.118 \leq y \leq -1.158x + 1.318$$

【0034】尚、図3中*印は、未測定を表わす。

【0035】図4は、GaAsに格子接合している範囲で、光学的特性が良くなることを示したものである。GaAsの格子定数は5.653Åであるが、図4ではバンドギャップ $E_g = 2.99 \sim 3.00$ eVの範囲のものにおいて、格子定数の違いに対するバンド端発光 (I_d) / ディープ (deep) 発光 (これは結晶の光学特性が反映する) の測定結果を示したものである。これを見て明らかなように格子定数がGaAsのそれに近いところで最も良い特性を示している。

【0036】更に図5は、Mgの量を変化させたときの上述の I_d / deep を測定したもので、これによれば、GaAs基体を用いるとき、

【数3】 $0.85 \leq x < 1.0$

とすることがより好ましいことが分かる。

【0037】実施例1

図1において、厚さ100μmのGaAs基体1上に、順次1.5μmの厚さのZnMgSSeによる第1のクラッド層2、厚さ50μmのZnSeによる活性層3、厚さ150nmのZnMgSSeによる第2のクラッド層4を順次MBEによって連続エピタキシーし、長さ(共振器長)400μm、幅600μmの半導体チップを作製した。第1及び第2のクラッド層2及び4は、共に $x = 0.94$, $y = 0.17$ とした。このチップをヒートシンク21上にマウントして第2のクラッド層4側から波長337nmのN₂ レーザ光 L_e を照射して励起したところ光出射端8から波長470.5nmのレーザ光 L の発光が得られた。図6は、このときの励起光 L_e の強度とレーザ光出力の強度との測定結果を示したものである。

【0038】実施例2

図1において、基体1をGaAs単結晶基板によって構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及び4を厚さ1μmの $Zn_x Mg_{1-x} S_y Se_{1-y}$ で、 x を約0.8、 y を約0.3とした。また活性層3を、厚さ0.1μmの $ZnS_z Se_{1-z}$ で、 z を約0.06とした。

【0039】この構成において、第2のクラッド層4側から電子線照射による励起を行う。このとき、波長約470nmの発光が生じた。

【0040】因みに、この実施例2におけるクラッド層2及び4の構成材料についてのフォトルミネッセンスPLの4°Kのバンド端発光を測定したところ、そのバン

＊る。

【数1】 $y = -1.158x + 1.218$

【0033】そして、ここに充分すぐれた光学的特性を示し、成長温度と室温での熱膨張率の差などを考慮した上で格子整合の範囲は、下記(数2)となった。

【数2】

ド端BEは約3.1eVであった。また、その活性層3は、BEが約2.8eVであり、クラッド層2及び4と、活性層3は共にGaAs基体1上に、良く格子整合してエピタキシャル成長されている。

【0041】上述したところから明らかなように、クラッド層2及び4と、活性層3とは、これらのBEの差をみて(BEはエネルギーギャップより少々小さい)明らかなようにそのバンドギャップ差は、約300meVという高い値を示す。

【0042】実施例3

実施例2と同様の構成による半導体チップを作製し、これに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が生じた。

【0043】実施例4

図1において、それぞれ基体1をGaAs単結晶基板によって構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及び4を、厚さ1μmの $Zn_x Mg_{1-x} S_y Se_{1-y}$ で、 x を約0.8、 y を約0.3とした。また、活性層3を、厚さ0.1μmの $Zn_z Cd_{1-z} S$ で、 z を約0.42とした。

【0044】この構成において同様に、第2のクラッド層4側から電子線照射による励起を行った。

【0045】このとき、波長約450nmの発光が生じた。

【0046】因みに、この実施例4におけるクラッド層2及び4の構成材料についてのフォトルミネッセンスPLのバンド端発光を測定したところ、そのバンド端BEは約3.1eVであった。また、その活性層3は、BEが約2.85eVであり、クラッド層2及び4と、活性層3は共にGaAs基体1上に、良く格子整合してエピタキシャル成長された。

【0047】そして、上述したところから明らかなように、クラッド層2及び4と、活性層3のバンドギャップ差は、約300meV弱となる。

【0048】実施例5

実施例4と同様の構成による半導体チップを作製し、これに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が生じた。

【0049】上述の各実施例は、基体1が、ZnSe、GaAsの場合であるが、基体1がGaPである場合は、 $Zn_x Mg_{1-x} S_y Se_{1-y}$ において、

$$0.5 \leq x < 1.0$$

$$0.4 \leq y \leq 1.0$$

でGaP基体1と良く整合し、かつバンドギャップが大となった。

【0050】実施例6

図1において、それぞれ基体1をGaP単結晶基板によって構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及び4を、厚さ1 μ mのZn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_yで、xを約0.85、yを約1とした。また活性層3を、厚さ0.1 μ mのZnS_{1-z}Se_zで、Zを約0.84とした。

【0051】この構成において、同様に、第2のクラッド層4側から電子線照射による励起を行った。このとき、波長が400nm以下の発光が生じた。

【0052】実施例7

実施例6と同様の構成による半導体チップを作製し、これに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が生じた。

【0053】実施例8

図1において、それぞれ基体1をGaP単結晶基板によって構成した。そして、第1及び第2のクラッド層2及び4を、厚さ1 μ mのZn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_yで、xを約0.85、yを約1とした。また活性層3を厚さ0.1 μ mのZn_{1-z}Cd_zSで、Zを約0.9とした。

【0054】この構成において同様に、第2のクラッド層4側から電子線照射による励起を行うか、図2の電極6及び7間に順方向に電圧印加した。

【0055】この場合においても400nm以下の波長の発光が生じた。

【0056】実施例9

実施例8と同様の構成による半導体チップを作製し、これに図2で説明した電極6及び7を設けて両電極間6及び7に順方向電圧を印加したところ同様のレーザ発光が生じた。

【0057】尚、本発明は、上述した構造に限定されるものではない。例えば上述のストライプ状の電極と共に、或いはストライプ状の電極に代って、活性層3の中

央部にストライプ状の共振器部を形成するように両側部に電流を阻止する電流挟持領域を、第2のクラッド層4側からこのクラッド層4と異なる導電型の不純物の導入或いは高抵抗化のためのプロトン等の打ち込み等を行うことによって形成することもできるなど種々の構成を採用得る。

【0058】

【発明の効果】上述したように本発明によればGaAs、ZnSe、GaP等の入手し易い、生産性にすぐれた廉価な基体1を用い、これに良く格子整合して、しかもバンドギャップが大なるクラッド層2及び4を構成するので、発光効率が高いなど特性の良い、安定した動作、更に連続発振、室温動作をも可能な短波長発光の半導体レーザを低価格に得ることができる。

【0059】したがって、光記録再生光源として用いることによって高記録密度、高解像度化と共に、光記録再生装置の低価格化に寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による半導体発光素子の一例の略線的断面図である。

【図2】本発明による半導体発光素子の一例の略線的断面図である。

【図3】Zn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_yのx、y値とバンドギャップ及び格子定数の測定結果を示す図である。

【図4】バンド発光/ディープ発光の格子定数依存性の測定結果を示す図である。

【図5】バンド発光/ディープ発光-Zn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_yのx値の測定結果を示す図である。

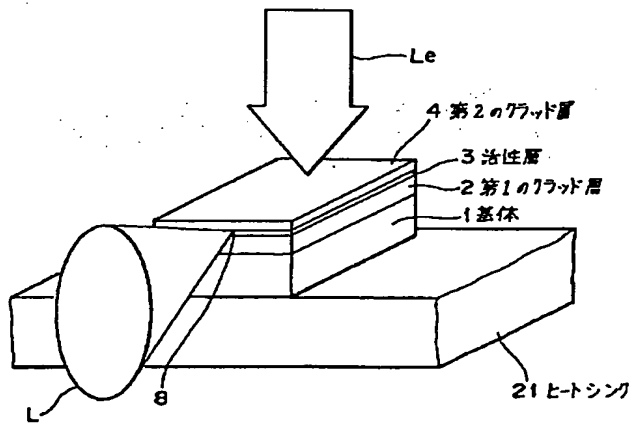
【図6】本発明発光素子の発光強度-励起光強度の測定結果を示す図である。

【図7】代表的化合物半導体の格子定数とエネルギーギャップを示す図である。

【符号の説明】

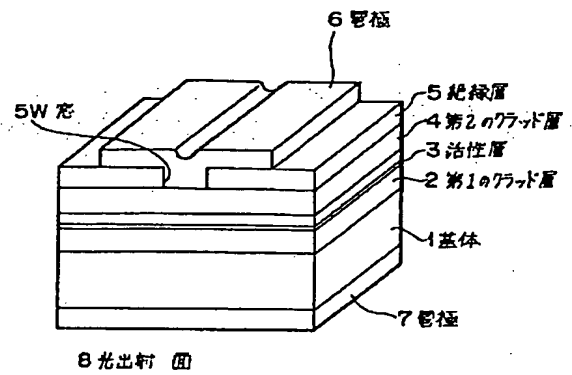
- 1 基体
- 2 第1導電型のクラッド層
- 3 活性層
- 4 第2導電型のクラッド層

【図1】



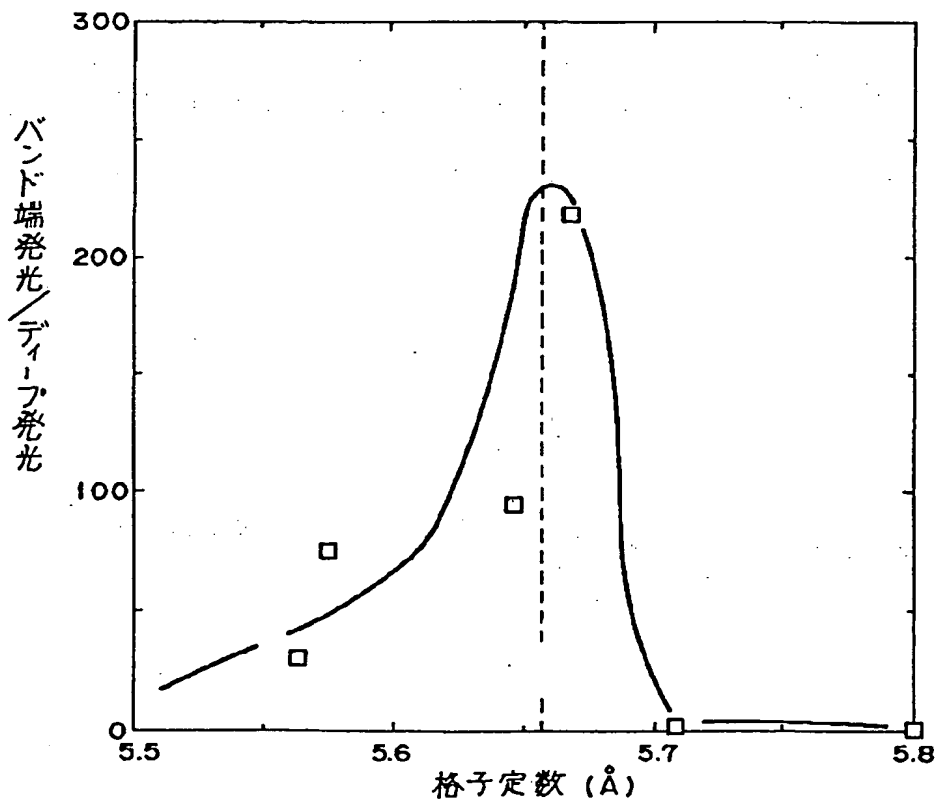
本発明の半導体発光素子の一例の斜視図

【図2】

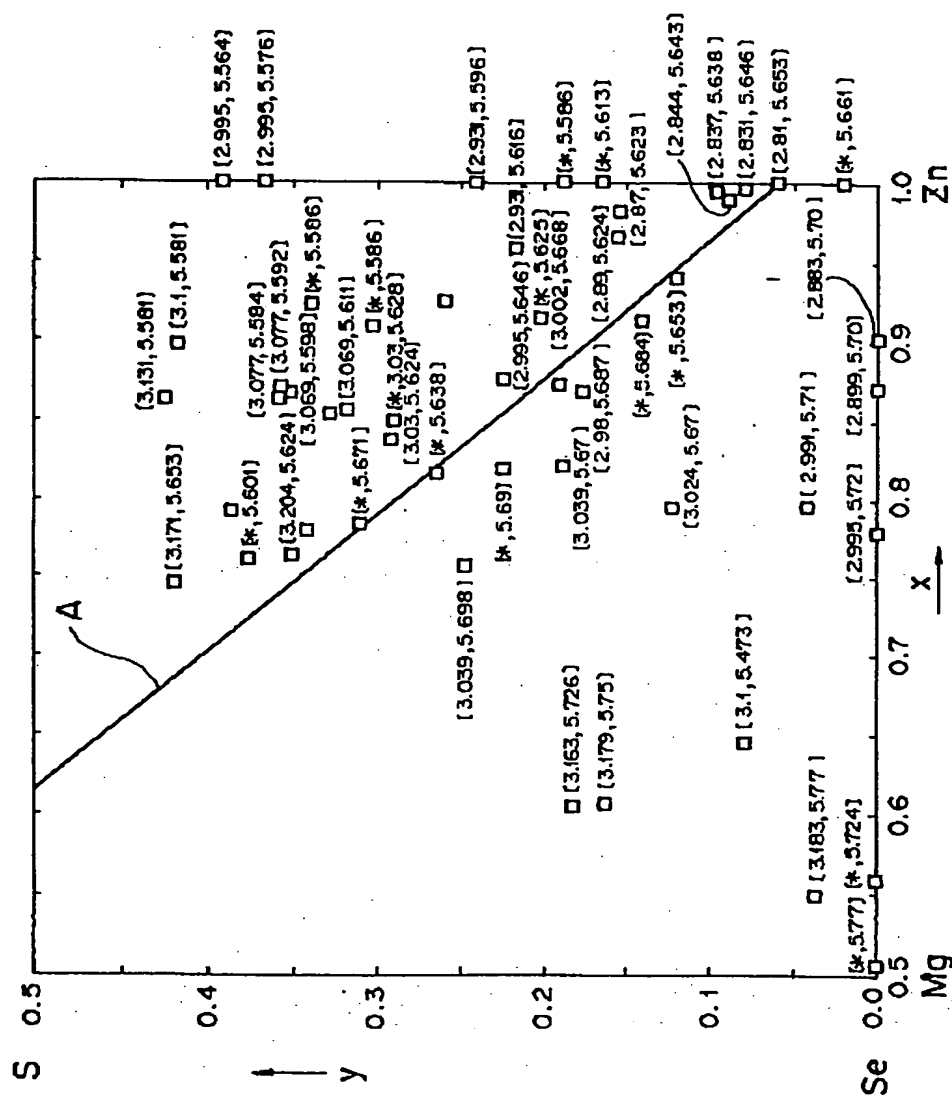


本発明の半導体発光素子の一例の斜視図

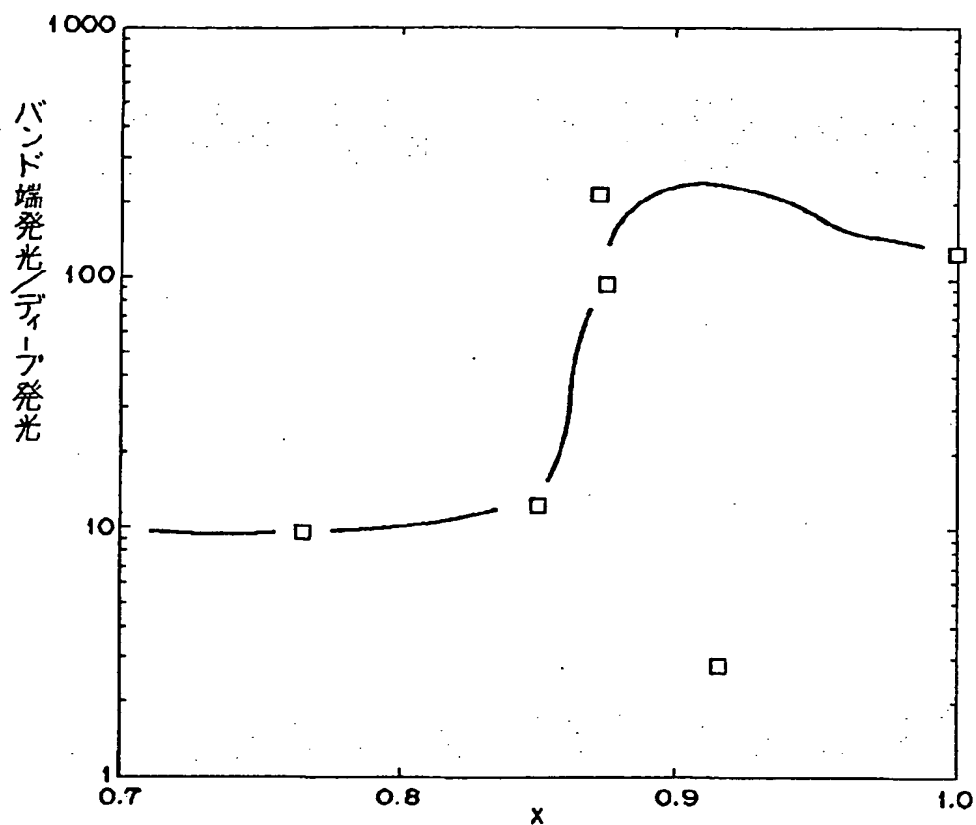
【図4】



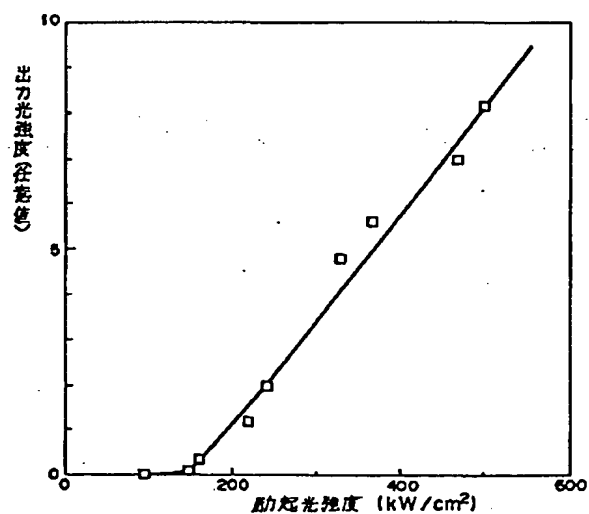
バンド端発光/ディープ発光の格子定数依存性の測定結果を示す図

$\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ の x, y とバンドギャップ (eV) 及び格子定数 (Å) の測定結果を示す図

【図5】

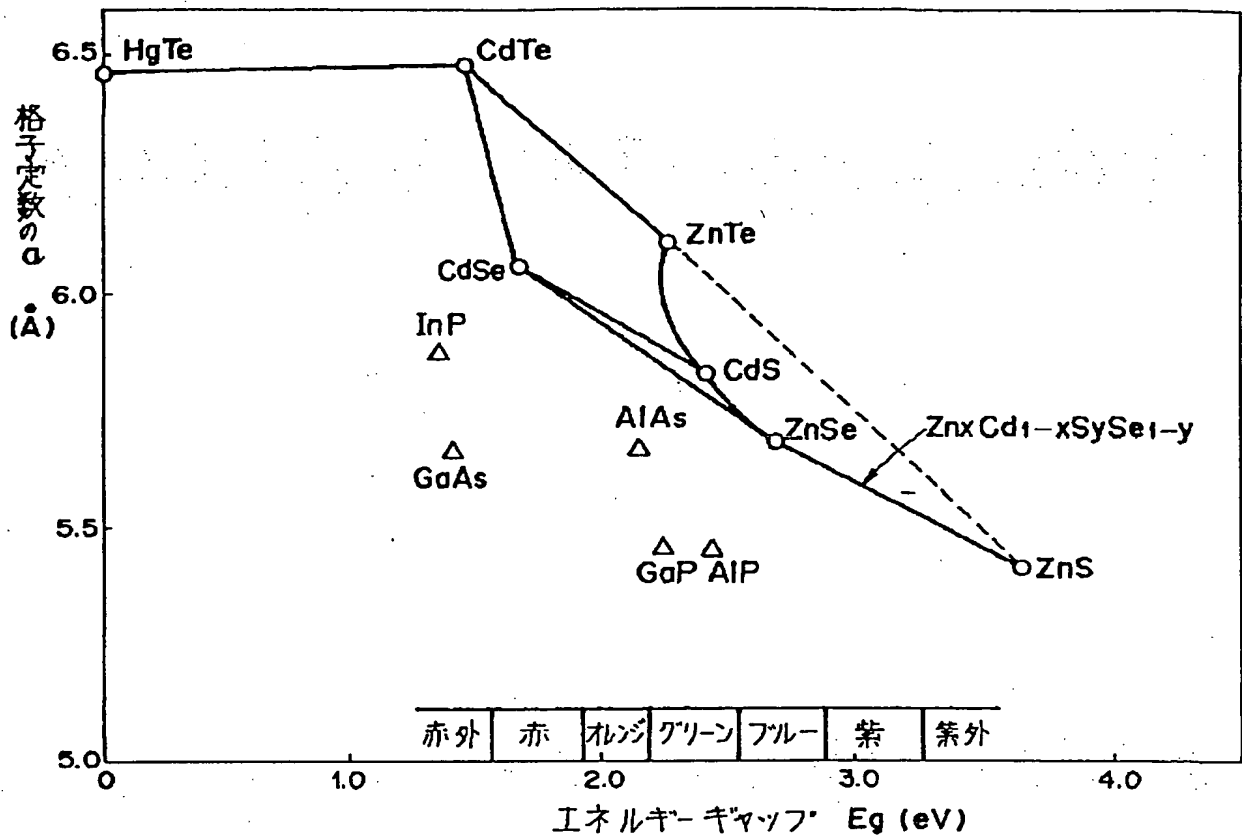
バンド端発光/ディープ発光の x 値依存性の測定結果を示す図

【図6】



出力光強度 - 励起光強度の測定曲線図

【図7】



代表的化合物半導体の格子定数とエネルギーギャップを示す図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月30日

【公開番号】特開平5-75217

【公開日】平成5年(1993)3月26日

【年通号数】公開特許公報5-753

【出願番号】特願平4-32253

【国際特許分類第6版】

H01S 3/18

H01L 33/00

【FI】

H01S 3/18

H01L 33/00 D

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また、特開平1-169985号には、青

色半導体レーザとして、GaAs基板に、 Zn_xS_{1-x} を活性層とするクラッド層材料に $Zn_xMg_{1-x}Te$ を用いることの構成が開示され、また特開昭63-233576号においても、pn接合型発光素子の開示があるが、実験的には、GaAs、GaPに格子整合する $Zn_xMg_{1-x}Te$ は存在していない。

USPS EXPRESS MAIL
EV 415 086 349 US
APRIL 20 2004